

⑫ 公開特許公報(A) 平2-116537

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成2年(1990)5月1日
 B 29 C 67/00 6845-4F
 35/08 8415-4F
 C 08 K 7/22 K C L 6770-4J
 G 03 F 7/004 5 0 1 7124-2H
 7/26 7124-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭発明の名称 光硬化性樹脂および三次元形状の形成方法

⑰特 願 昭63-271315

⑱出 願 昭63(1988)10月26日

⑲発 明 者 池 野 忍 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲発 明 者 中 村 良 光 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲発 明 者 栗 林 昭 吉 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲発 明 者 小 澤 俊 五 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
 ⑲代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性樹脂および

三次元形状の形成方法

2. 特許請求の範囲

1 中空粒子からなる充填剤が混入されている光硬化性樹脂。

2 ヤング率10⁵dyne/cm²以下のゴムビーズからなる充填剤が混入されている光硬化性樹脂。

3 膨張性粒子からなる充填剤が混入されている光硬化性樹脂。

4 発泡剤が含有されている光硬化性樹脂。

5 光硬化性樹脂に光を照射して光硬化層を形成し、この光硬化層を複数層積み重ねて、所望の三次元形状を形成する方法において、請求項1～4の何れかに記載の光硬化性樹脂を用いることを特徴とする三次元形状の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、光硬化性樹脂および三次元形状の

形成方法に関し、詳しくは、光の照射によって硬化する光硬化性樹脂と、この光硬化性樹脂を用いて立体的な三次元形状を有する物品を成形製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

光硬化性樹脂を用いて三次元形状を形成する方法は、複雑な三次元形状を、成型型や特別な加工工具等を用いることなく、簡単かつ正確に形成することができる方法として、各種の製品モデルや立体模型の製造等に利用することが考えられており、例えば、特開昭62-35966号公報、特開昭61-114817号公報等に関示されている。

一般的な三次元形状の形成方法を説明すると、液状の光硬化性樹脂の液面にレーザービーム等の光を照射することによって、液面から一定深さの樹脂液が光硬化して光硬化層が形成される。こうして一定の形状パターンに形成された光硬化層を複数層積み重ねて一体化させることによって、立体的な三次元形状が形成できるのである。

このような方法に用いる光硬化性樹脂は、光重合性オリゴマー、光重合性モノマー、光重合開始剤等が混合されたものであり、液状もしくは軟質状態の光硬化性樹脂に光を照射すると、光の照射された部分のみが硬化するようになっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような三次元形状の形成方法において、形状精度の高い正確な三次元形状を有する成形品を形成するには、光硬化性樹脂が硬化するときの硬化収縮が出来るだけ少ないことが要求される。すなわち、光の照射パターンを正確に制御したとしても、光照射によって硬化形成された光硬化層が硬化収縮を起こして、所定の形状から変形してしまえば、成形品の形状精度を向上させることは困難である。

ところが、従来一般に用いられている光硬化性樹脂は、硬化時の収縮率がかなり高く、そのために形成された三次元形状の寸法精度が低下するという問題があった。

そこで、光硬化性樹脂の硬化収縮を低減する方

法として、光硬化性樹脂に各種の収縮防止用充填剤を混合することが考えられたが、何れも満足のいく結果を得られなかった。

例えば、非反応性の可塑剤を用いることが考えられたが、高分子量の可塑剤を用いると、光硬化性樹脂に溶解するのが困難であったり、溶解しても粘度が高くなって取り扱いが困難になる欠点があり、低分子量の可塑剤を用いると、光硬化性樹脂が硬化反応を終了した後も軟らか過ぎて、三次元形状を保てなかったり、機械強度が低下する欠点があり、可塑剤の使用は好ましくない。

また、プラスチックビーズを混入することも考えられた。プラスチックビーズは固くて変形し難いので、光硬化性樹脂の収縮率を低減する効果はあるが、プラスチックビーズは非常に固くてほとんど変形しないため、硬化収縮する光硬化性樹脂との間に大きな残留応力が残ってしまう問題がある。このような大きな残留応力を残した光硬化層もしくは成形品は、硬化の途中過程もしくは経時的に残留応力が解放されることによって徐々に寸

法変化を起こしてしまうという欠点がある。

なお、光硬化性樹脂の用途としては、上記した三次元形状の形成方法のほか、印刷用の型版や印刷回路用のレジスト材等があり、これらの用途においても、硬化収縮が少なくことや残留応力による経時変形を起こさないことが要求される。

そこで、この発明の課題は、上記したような各種の用途に用いられる光硬化性樹脂として、硬化収縮が少なくとともに残留応力も小さく、形成された光硬化物の寸法精度を高め、経時変形を起こさないようにできるものを提供することにある。また、複数層の光硬化層を積み重ねて三次元形状を形成する方法において、成形品の形状精度を向上できるとともに経時変形を起こさないようにできる方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決する、この発明のうち、請求項1記載の光硬化性樹脂は、中空粒子からなる充填剤が混入されている。

請求項2記載の光硬化性樹脂は、ヤング率10

*dyne/cm以下のゴムビーズからなる充填剤が混入されている。

請求項3記載の光硬化性樹脂は、膨張性粒子からなる充填剤が混入されている。

請求項4記載の光硬化性樹脂は、発泡剤が含有されている。

請求項5記載の三次元形状の形成方法は、光硬化性樹脂に光を照射して光硬化層を形成し、この光硬化層を複数層積み重ねて、所望の三次元形状を形成する方法において、請求項1～4の何れかに記載の光硬化性樹脂を用いるようにしている。

〔作 用〕

請求項1記載の光硬化性樹脂は、従来、硬化収縮低減用の充填剤として用いられていた中実粒子の代わりに、ある程度の変形性を有する中空粒子を充填剤として混入しておくことによって、硬化収縮を少なくすると同時に残留応力の発生を防止することができる。

請求項2記載の光硬化性樹脂は、ヤング率10 *dyne/cm以下のゴムビーズという、適度な固さと

変形性を有する材料からなる充填剤を混入しておくことによって、硬化収縮を少なくすると同時に残留応力の発生を防止することができる。

請求項3記載の光硬化性樹脂は、膨張性粒子を充填剤として混入しているので、光硬化の際に、膨張性粒子に熱線を照射するなどして光硬化性樹脂の硬化収縮量に見合うだけ膨張させれば、全体の硬化収縮量を少なくすることができるとともに、余分な残留応力が残ることもない。膨張性粒子の膨張率の制御は、膨張性粒子の種類や混入量、加熱温度等によって制御することができ、必要なだけの膨張量が得られる。

請求項4記載の光硬化性樹脂は、発泡剤を含有しているので、光硬化の際に、紫外線等を照射することによって光硬化性樹脂を発泡樹脂化して硬化させる。光硬化性樹脂自体の硬化収縮量と発泡による膨張量とを合わせることによって、全体としての硬化収縮を少なくするとともに、光硬化性樹脂全体が均一に発泡樹脂化するので、残留応力が残らない。

ができる。中空粒子は、合成樹脂等を殻材として中空の球状等に形成されたものであり、一般にはマイクロカプセル等とも呼ばれているものである。中空粒子は適度な固さを有するとともに、中実粒子に比べて変形性があるので、光硬化性樹脂の硬化収縮を適度に抑えるとともに、中空粒子がある程度の変形をすることによって、大きな残留応力が残るのを防ぐことができる。また、中空粒子は軽量であるので、光硬化性樹脂を光硬化させた硬化物の軽量化にも有効である。具体的には、エクспанセルDE（商品名、日本フェライト株式会社製）が挙げられ、この中空粒子は、殻材がビニリデンクロライドとアクリロニトリルのコポリマーからなり、平均粒度が40 μ m、粒径範囲10～100 μ m、荷比重0.02g/cm³以下、真比重0.04g/cm³以下という性状を有している。また、マツモトマイクロスフェア（商品名、松本油脂製薬株式会社製）は、殻材がビニリデンクロライド共重合体からなり、粒子径30～80 μ m、比重0.02～0.05、殻壁の厚み約0.2 μ mである。

請求項5記載の三次元形状の形成方法は、請求項1～4記載の光硬化性樹脂を用いることによって、形状精度の高い、正確な三次元形状を有する成形品が得られるとともに、経時後に寸法変化を起こすことがなくなる。

（実施例）

ついで、この発明の実施例について以下に詳しく説明する。

光硬化性樹脂としては、従来も各種用途に用いられていた通常の光硬化性樹脂で自由に実施できる。具体的には、例えば、光硬化樹脂3000シリーズ（商品名、株式会社スリーボンド製）、フォートボンド#100、#300、#500（商品名、明星チャール株式会社製）、アデカウルトラセット（商品名、旭電化工業株式会社製）等が挙げられる。

この発明では、このような光硬化性樹脂に、硬化収縮を少なくするとともに残留応力の発生を防止できるような充填剤を混入しておく。

充填剤としては、まず、中空粒子を用いること

中空粒子としては、上記のような合成樹脂からなるもののほか、無機材料からなるものも使用でき、例えば、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、カーボンバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、フェノールバルーン等が挙げられる。具体的には、フィライト（商品名、日本フィライト株式会社製）があり、この中空粒子は、アルミナシリケートバルーンであって、粒子径30～300 μ m、真比重0.7g/cm³、荷比重0.4g/cm³のものである。

つぎに、充填剤としては、ヤング率10⁸dyne/cm²以下の低ヤング率のゴムビーズを用いることができる。このようなゴムビーズは、従来の合成樹脂や無機材料からなる中実粒子に比べて、ある程度の変形が可能なため、光硬化性樹脂に混入して光硬化させたときに、残留応力の発生が少ないとともに、硬化収縮を防止する効果も十分にある。具体的なゴムビーズとしては、NBR微粉末やシリコンゴム微粉末等が挙げられる。

充填剤として、熱線や紫外線の照射によって膨

張する膨張性粒子を用いることもできる。光硬化性樹脂を光照射によって硬化させる際に、硬化用の光と同時に加熱用の熱線等を照射することによって、光硬化性樹脂の硬化収縮に見合う量だけ膨張性粒子を膨張させれば、全体としての硬化収縮を完全に無くしたり、低く抑えたりすることができるのである。また、膨張性粒子は、光硬化性樹脂の硬化に合わせて徐々に膨張するので、残留応力の発生も少ない。膨張性粒子の膨張量を光硬化性樹脂の硬化収縮量に合わせて制御するが、膨張性粒子の膨張量もしくは膨張率を制御するには、膨張性粒子の種類、混入量、加熱温度等を適宜に設定すればよい。

膨張性粒子のうち、加熱によって膨張する熱膨張性粒子として、合成樹脂に膨張剤となるイソブタン等の低沸点炭化水素を含有させたものが用いられる。具体的には、未膨張エクспанセルDU（商品名、日本フィライト株式会社製）があり、膨張した後は、先に中空粒子の一例として挙げたエクспанセルDEと同じものとなる。未膨張時

の性状は、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、粒径範囲 $5\sim 30\mu\text{m}$ 、荷比重 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、真比重 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、膨張温度 $80\sim 150^\circ\text{C}$ であり、膨張率は体積で60倍まで膨張可能なものである。また、マツモトマイクロスフェアF-30（商品名、松本油脂製薬株式会社製）は、材質が塩化ビニリデン共重合体からなり、粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$ 、最高膨張倍率約70倍、殻壁の軟化温度 75°C のものである。さらに、マツモトマイクロスフェアF-50（商品名、松本油脂製薬株式会社製）は、粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$ 、最高膨張倍率（体積）約20倍、殻壁の軟化温度 $100\sim 150^\circ\text{C}$ である。

熱膨張性粒子としては、上記のように、低沸点のガス成分を含有するもののほか、加熱によって分解ガスを発生する発泡剤を合成樹脂粒子に含有させておき、この発泡剤の分解ガスによって合成樹脂発泡体粒子を形成するものでも実施できる。発泡剤および合成樹脂としては、通常の各種用途に用いられる発泡成形品を製造するための材料が使用でき、具体的な発泡剤として、アゾカルボ

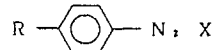
ンアミド（ADCA）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等が挙げられる。

膨張性粒子としては、上記のように加熱によって膨張する熱膨張性粒子のほか、紫外線等の光照射によって膨張する光膨張性粒子も使用することができる。

上記した実施例は、何れも光硬化性樹脂とは別個の粒子状をなす充填剤を混入して、この充填剤を膨張させているが、光硬化性樹脂自体を発泡樹脂化して膨張させることも有効である。すなわち、光硬化性樹脂に、紫外線照射等によって分解してガスを発生する化合物、すなわち発泡剤を含有させるのである。光硬化性樹脂に直接発泡剤を含有させておき、光硬化の際に、硬化用のレーザー光もしくは発泡用の光を照射することによって、光硬化性樹脂の硬化と同時に発泡させて、発泡樹脂化させるのであり、硬化と同時に発泡して膨張するので、光硬化性樹脂自体の硬化収縮と発泡膨張が相殺されて、全体の硬化収縮を少なくできるのである。

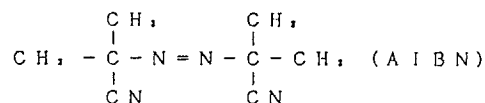
このような発泡剤となる化合物には、例えば、下記のごときアゾ化合物等が挙げられる。

(1) ジアゾニウム塩



ここで、Rはアルキル基、H、OCH₃、N(CH₃)₂等、Xはハロゲン元素を示す。この化合物は、紫外線照射によってN₂ガスを発生する。

(2) 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）および関連化合物



この化合物は、光照射によって分解ガスを発生すると同時に、光硬化作用のためのラジカル開始剤としても有効である。

また、関連化合物としては、一般式R-N=N-Rにおいて、Rが下表に示されるものがある。下表でm、pは、それぞれの化合物の融点を示している。

第 1 表

R	m. p (°C)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CN}$	103 ~104
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	49~51
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{H}$	72
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CN}$	114 ~115
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	110 ~112
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$	10

超音波振動を起こす超音波としては、通常は振動数が1.6 kHz 以上で人に聞こえない程度の音波を超音波と呼んでいるが、この発明のような、光硬化性樹脂の攪拌混合用としては、一般の超音波洗浄用の超音波を発生する超音波振動子を用いることができ、その周波数は10~30 kHz 程度で発振出力30~300 W程度のものが好適に用いられる。

つぎに、光硬化性樹脂の利用分野のうち、この発明の効果を最も有効に発揮することのできる用途として、三次元形状の形成方法がある。光硬化性樹脂による三次元形状の形成方法の詳細については、前記した従来技術の説明において説明した方法で実施できるほか、通常の各種三次元形状の形成方法をそのまま適用することができる。

光硬化性樹脂による三次元形状の形成方法のうち、液状の光硬化性樹脂を樹脂液槽に溜めておいて、その液面に光を照射して所定パターン光硬化層を形成する方法の場合には、光硬化性樹脂液の中で、前記した充填剤が均等に分散しているこ

(3) アゾジカーボンアミド (ADCA) 等の有機発泡剤

前記した膨張性粒子の発泡剤と同じものであり、膨張性粒子に含有させた状態で光硬化性樹脂に混入する代わりに、直接光硬化性樹脂に含有させるのである。

以上に説明した光硬化性樹脂は、従来の光硬化性樹脂と同様の各種用途に使用することができるが、光硬化性樹脂に中空粒子等の充填剤を混入しておく場合には、充填剤が光硬化性樹脂の中で沈降するのを防止して、充填剤が光硬化性樹脂に均等に分散された状態で光硬化させることが、光硬化性樹脂の全体の硬化収縮を均等に抑えて、硬化収縮のバラツキや偏りがないようにするために好ましい。充填剤を光硬化性樹脂に均等に分散させておくには、光硬化性樹脂を攪拌混合しておけばよいが、特に、光硬化性樹脂に超音波振動を与えて、充填剤の沈降を防ぎ、光硬化性樹脂内に均等に分散されるようにするのが好ましい。

とが重要であり、前記した超音波振動を樹脂液槽に加えながら、光硬化による光硬化層の形成を行うことが好ましい。

(発明の効果)

以上に説明した、この発明の請求項1~4に記載の光硬化性樹脂によれば、何れも光硬化性樹脂の硬化収縮を抑えると同時に残留応力を小さくして、硬化形成された硬化物の形状精度、寸法精度を向上し、経時後の寸法変化を起こさないようにできる。

そのうち、請求項1記載の光硬化性樹脂は、軽量な中空粒子を充填剤として混入しているので、形成された硬化物の軽量化にも有効である。請求項2記載の光硬化性樹脂は、低ヤング率のゴムビーズを充填剤として混入しているので、比較的簡単に製造できるとともに、充填剤の固さを適当に制御できる。請求項3記載の光硬化性樹脂は、光硬化性樹脂の硬化と同時に硬化収縮量に見合う量だけ膨張させて、硬化収縮の防止および残留応力の低減を図ることができるので、ほとんど硬化収

縮のない精度の高い硬化物を得ることができるとともに、残留応力も極めて少なくなる。請求項4記載の光硬化性樹脂は、光硬化性樹脂自体を発泡樹脂化することができるので、光硬化性樹脂全体を均等に膨張させて、硬化収縮の防止を図ることができるとともに、異質の材料が混入されていないので、混入された材料によって光硬化物の性能品質が変化する心配がない。

また、請求項5記載の三次元形状の形成方法によれば、硬化収縮が少なく残留応力の残らない請求項1～4記載の光硬化性樹脂を用いるので、形成された三次元形状の寸法精度が極めて良好になり、経時後の変形も起こさなくなる。

代理人 弁理士 松 本 武 彦

(43)Date of publication of application : **01.05.1990**

(21)Application number : 63-271315	(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
(22)Date of filing : 26.10.1988	(72)Inventor : IKENO SHINOBU NAKAMURA YOSHIMITSU KURIBAYASHI SHOKICHI OZAWA SHUNGO

CONSTITUTION: The photo-setting resin concerned is blended with a filler which consists of hollow particles, rubber beads having a Young's modulus of 103dyn/cm² or less or expandable particles or contains expanding agent. A photo-set layer is produced by irradiating the photo-setting resin with light. The desired three-dimensional shape is formed by piling up a plurality of photo-set layers. By blending the photo-setting resin with said filler, the shrinkage of setting of the photo-set layer is reduced and the residual stress in the layer can be prevented from generating. Further, when the photo-setting resin contains the expanding agent, no residual stress remains, since the amount of shrinkage on setting of the photo-setting resin itself and the amount of expansion in foaming are summed up at photo-setting and the shrinkage on setting as a whole becomes small and the whole photo-setting resin uniformly turns into foamed resin. Accordingly, by employing said photo-setting resin, a formed item having high shape accuracy and precise three-dimensional shape is obtained and no dimensional change occurs with the passage of time in the item.